



厦门大学学报(自然科学版)

Journal of Xiamen University (Natural Science)

ISSN 0438-0479, CN 35-1070/N

《厦门大学学报(自然科学版)》网络首发论文

题目: 柚皮活性炭/纳米 Fe_2O_3 的制备及其在超级电容器中的应用
作者: 翁洁, 魏咪咪, 王夺
收稿日期: 2019-01-10
网络首发日期: 2019-04-29
引用格式: 翁洁, 魏咪咪, 王夺. 柚皮活性炭/纳米 Fe_2O_3 的制备及其在超级电容器中的应用[J/OL]. 厦门大学学报(自然科学版).
<http://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20190428.1130.004.html>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

柚皮活性炭/纳米 Fe_2O_3 的制备及其在超级电容器中的应用翁 洁, 魏咪咪, 王 夺[✉]

(厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102)

[✉]通信作者 duowang@xmu.edu.cn

摘要 具有高表面积和低成本的活性炭是理想的超级电容器电极材料, 但其作为电极材料时电荷储存能力不足, 通过对活性炭进行改性以提高其比电容成为研究热点。以柚皮为碳源、硝酸铁为铁源制备柚皮活性炭/纳米 Fe_2O_3 复合材料, 并通过系统表征研究其形态、结构和电化学性能。结果表明, 引入纳米 Fe_2O_3 提高了活性炭的电化学性能。在电流密度为 1 A/g 时, 活性炭的比电容为 159.6 F/g, 而复合材料的比电容增加至 276.0 F/g。此外在对称超级电容器中, 在 360 W/kg 的功率密度下获得了 9.39 Wh/kg 的能量密度。活性炭和 Fe_2O_3 之间的协同效应使得该复合材料有望成为良好的超级电容器电极材料。

关键词 活性炭; 纳米氧化铁; 超级电容器; 柚皮

中图分类号 TM 53

文献标志码 A

DOI: 10.6043/j.issn.0438-0479.201901011

Preparation of pomelo peel activated carbon/nano Fe_2O_3 and its application in supercapacitorWENG Jie, WEI Mimi, WANG Duo[✉]

(College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract Activated carbon with high surface area and low cost is regarded as an ideal electrode material for supercapacitors. However, the charge storage capacity is significantly insufficient compared to the metal oxides electrode. Herein, the pomelo peel-derived activated carbon/nano Fe_2O_3 composite is prepared using pomelo peel as a carbon source and ferric nitrate as an iron source. Meanwhile, the morphology, structure and electrochemical properties are studied by systematic characterization. The results show that the introduction of nano Fe_2O_3 improves the electrochemical performance of activated carbon. At 1 A/g of current density, the specific capacitance increases from 159.6 F/g of activated carbon to 276.0 F/g of the composite. Furthermore, in a symmetric supercapacitor, an energy density of 9.39 Wh/kg is obtained at a power density of 360 W/kg. The synergistic effect between activated carbon and Fe_2O_3 makes this composite a promising electrode material for supercapacitors.

Key words activated carbon; nano Fe_2O_3 ; supercapacitor; pomelo peel

在各种储能系统中, 超级电容器具有较高的功率密度、显著的充放电速率和出色的循环稳定性, 因此获得广泛关注^[1-2]。一般来说, 超级电容器由电极材料(正负极)、隔板和其他部分组成。其中, 电极材料对其性能的优劣起着至关重要的作用。根据电荷存储机制, 超级电容器通常分为两种: 1) 基于物理吸附的双电层电容器(EDLC)^[3], 包括活性炭^[4]、石墨烯^[5]、碳纳米管、杂原子掺杂炭^[3,6]等。由于活性炭的比表面积高、孔隙结构发达、化学稳定性优异, 被广泛应用在 EDLC 中; 2) 基于氧化还原反应的赝电容器^[3], 主要包括过渡金属氧化物, 如 MnO_2 、 Co_3O_4 和 Fe_2O_3 等。其中,

收稿日期: 2019-01-10

基金项目: 厦门大学能源发展基金(2017NYFZ02)

网络首发时间: 2019-04-29 13:29:31 网络首发地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20190428.1130.004.html>

Fe_2O_3 成本低、资源丰富、环境友好, 并且拥有优异的电化学性能^[7]。纳米级的 Fe_2O_3 可以显著提高电导率和离子扩散速率从而提高储存能力。但是, 裸露的纳米氧化物在合成的过程中易团聚, 导致电导率低、循环稳定性差和离子扩散速率不足等问题, 因此在实际应用中存在一定的局限^[5,8]。

为了克服上述问题, 将高表面积的材料和高赝电容的 Fe_2O_3 复合在一起, 能同时结合 EDLC 和赝电容器的特性, 发挥两者的优势。Zhu 等^[7]以 FeCl_3 为铁源, 以葡萄糖为碳源, 采用水热法合成的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{C}$ 复合材料, 展现出比纯纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 更优异的电容性能, 在 1 A/g 的电流密度下达到 288 F/g 的比电容, 在 2000 次循环后电容保留率为 72.3% (电流密度为 3 A/g)。Fang 等^[9]将 Fe_2O_3 超薄膜修饰到小麦秸秆制备的多孔碳表面, 合成了 BPC/ Fe_2O_3 纳米复合材料。由于多孔结构以及活性炭和 Fe_2O_3 的协同效应, 该纳米复合材料具有高比电容 (在 1 A/g 的电流密度下比电容为 987.9 F/g)、高倍率性能 (在 30 A/g 时比电容为 423.8 F/g) 和高循环性能 (3000 次循环后电容保持率为 82.6%)。

选择柚皮作为活性炭的前驱体, 一方面, 可以有效提高果皮废弃物的利用率, 减少废弃物对环境的破坏; 另一方面, 柚皮拥有天然泡沫纤维层, 能制备孔隙发达的活性炭。本研究尝试将纳米 Fe_2O_3 负载在柚皮基活性炭上制备复合材料, 以达到提高电极材料比电容和稳定性的目的。

1 实验与方法

1.1 材料和试剂

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (化学纯, 阿拉丁试剂有限公司), KOH (化学纯) 和 HCl (10%, 化学纯) 均购自国药化学试剂有限公司。柚皮产自福建漳州, 其工业和元素分析如表 1 所示。

表1 干柚皮的工业和元素分析
Tab. 1 Proximate and ultimate analysis of dried pomelo peel

项目	指标	质量分数/%
元素分析	C	42.810
	H	6.016
	O*	50.610
	N	0.557
	S	0.007
工业分析	水分	14.90
	挥发分	65.54
	灰分	3.04
	固定炭	16.52

注: * 表示通过质量守恒计算得出。

1.2 活性炭的制备

将柚皮水洗、干燥、粉碎、筛分 (60 目) 备用。称取 5 g KOH 和 5 g 柚皮粉末先后加入到 25 mL 的去离子水中, 并在 95 °C 下搅拌 1 h 直至呈凝固状, 110 °C 下干燥 12 h 得到前驱体。将前驱体置于管式炉 (GWL-1400, 中国) 中, 在 N_2 气氛保护下以 5 °C/min 的速率升至 800 °C, 并在该温度下活化 1 h。自然冷却后, 用 10% 的 HCl 溶液和去离子水将活化料洗涤至中性, 110 °C 下烘干得到柚皮活性炭, 命名为 PC。

分别称取 0.1 g PC 和 0.505 g Fe(NO₃)₃·9H₂O, 加入至 40 mL 的乙醇中, 并在 50 °C 下搅拌, 直至乙醇完全蒸发。然后将其置于马弗炉 (KSW-12-12A, 中国) 中, 200 °C 下退火处理 5 h 后, 即可获得柚皮活性炭/氧化铁复合材料 (PC/Fe₂O₃)。作为对比, 将 0.505g Fe(NO₃)₃·9H₂O 溶解于 40 mL 的乙醇, 并在 50 °C 下搅拌, 直至乙醇完全蒸发后, 在 200 °C 下退火处理 5 h 即得到纯 Fe₂O₃。

1.3 活性炭的表征

使用 ElementarVario EL III 元素分析仪测定柚皮的元素含量。采用 GB/T212-2008 方法对柚皮进行工业分析。使用 ASAP 2460 物理吸附仪测定材料的比表面积和孔径分布。使用 Zeiss Supra 55 扫描电子显微镜 (SEM) 和 JEM 2010 透射电子显微镜 (TEM) 研究样品的微观结构和表面形态。利用 RigakuUltima IV 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行样品的物相分析, 扫描范围为 15°~75°, 扫描速度为 3 (°)/s。采用 Xplora 拉曼光谱仪 (Raman) 进一步鉴定材料的成分, λ=532 nm。采用 D8ADVANCE 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 研究材料的化学键。采用 Netzsch 同步热分析仪将样品在空气气氛下以 10 °C/min 的速率从室温升温到 800 °C, 观察其质量的变化从而计算氧化铁的负载量。

1.4 电化学性能测试

工作电极的制备方式如下: 将活性炭、乙炔黑和聚偏氟乙烯 (PVDF) 以 8:1:1 的质量比混合, 并分散在乙醇中; 将混合物涂抹在泡沫镍 (1 cm×1 cm) 上, 置于 60 °C 的真空干燥箱并保持 8 h。工作电极中活性物质的负载量约为 1.5 mg/cm²。三电极系统由工作电极、铂对电极和 Hg / HgO 参比电极组成, 电解液为 6 mol/L KOH 溶液。在 CHI-660C 电化学工作站上采用循环伏安法 (CV), 恒电流充电/放电 (GCD) 和电化学阻抗 (EIS) 进行电化学测试。EIS 测量在交流电压幅度为 5 mV, 频率范围为 10⁵~10⁻² Hz 和开路电位的条件下进行。三电极体系下, 材料的比电容根据 GCD 曲线计算得到:

$$C_s = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (1)$$

其中: C_s 是比电容, F/g; I 是放电电流, mA; ΔV 是电解液的工作电压窗口, V; Δt 是放电时间, s; m 是单个电极中活性物质的质量, mg。

在双电极系统中, 使用两个质量完全相同的电极组装成对称超级电容器。能量密度和功率密度可以通过以下公式计算获得:

$$C_{\text{cell}} = \frac{I\Delta t}{M\Delta V} \quad (2)$$

$$E = \frac{0.5C_{\text{cell}}(\Delta V)^2}{3.6} \quad (3)$$

$$P = \frac{3600E}{\Delta t} \quad (4)$$

其中, C_{cell} 是电容器的比电容, F/g; M 是两个电极的质量总和, g; E 是能量密度, Wh/kg; P 是功率密度, W/kg。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1(a) 为 PC、Fe₂O₃ 和 PC/Fe₂O₃ 的 XRD 谱图。PC 在 23° 和 43° 处出现 2 个衍射峰, 分别对应六角石墨 (JCPDS No.41-1487) 的 (002) 和 (100) 晶面。该衍射峰的峰强较弱, 表明活性炭为无定形碳^[11]。纯 Fe₂O₃ 的衍射峰与 JCPDS No.33-0664 的衍射峰吻合, 说明此 Fe₂O₃ 为 α-Fe₂O₃。PC/Fe₂O₃ 出现了一组较宽的衍射峰, 经过拟合后, 分别对应 Fe₂O₃ (JCPDS No.73-0603) 的 (110)、(113) 和 (300) 晶面。此外, 衍射峰的强度较低, 表明负载的 α-Fe₂O₃ 颗粒尺寸小且结晶性低。通过 Scherrer 方程^[12]计算微晶尺寸:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

式中: d 是平均微晶尺寸, nm; $K=0.89$ 是 Scherrer 常数; λ 是波长 ($\lambda=0.154056$ nm), β 是 XRD 衍射峰的半峰宽, θ 是衍射角 2θ 的一半。通过计算得出 Fe₂O₃ 的平均粒径大小是 1.57 nm。

图 1(b) 为 3 种材料的 Raman 谱图。PC 在 1356 和 1592 cm⁻¹ 处出现特征峰, 分别对应碳材料典型

的 D 峰（缺陷或无序引起的散射的信号）和 G 峰（ sp^2 键合碳原子的振动信号）^[11]。在 223 和 487cm^{-1} 处可以观察到属于 Fe_2O_3 的 A_{g1} 和 A_{1g} 模式拉曼衍射峰，以及在 293 ， 407 和 611cm^{-1} 处的 E_g 模式拉曼衍射峰^[5]。 1317cm^{-1} 处的异常峰被认为是双磁子散射， 662cm^{-1} 附近的峰则是由表面和晶界无序或其他缺陷引起^[13-14]。PC/ Fe_2O_3 复合材料在低波数范围内显示出 Fe_2O_3 的特征峰，较高的波数范围内出现明显的 D 峰和 G 峰。其中， Fe_2O_3 的特征峰变得微弱，意味着纳米 Fe_2O_3 的结晶性低。

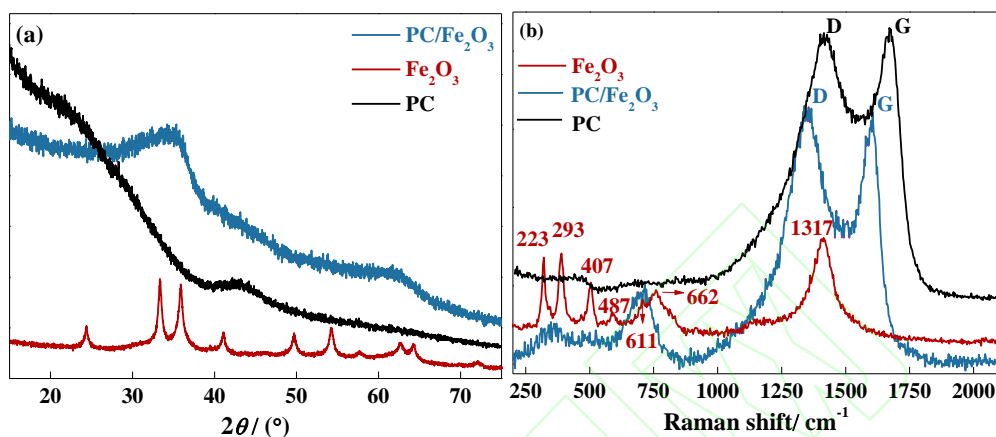


图 13 种材料的 XRD(a)和 Raman (b)谱图
Fig. 1 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of three materials

图 2(a)~(c)分别显示了 PC、PC/ Fe_2O_3 和 Fe_2O_3 的 SEM 图，可以看出，PC 的孔隙结构发达，能拥有较多的化学储能位点。PC/ Fe_2O_3 仍保持着孔隙结构，不仅能保留原有的活性位点，还能为离子扩散提供通道。与纯 Fe_2O_3 的形貌相比，PC/ Fe_2O_3 表面无明显的 Fe_2O_3 大颗粒，表明在高表面积活性炭的协助下，降低了 Fe_2O_3 团聚现象的出现。结合图 1 中 XRD 的分析，可从 PC/ Fe_2O_3 的 TEM 图（图 2(d)）中观察到 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的（110）、（113）和（300）的有序晶格条纹。

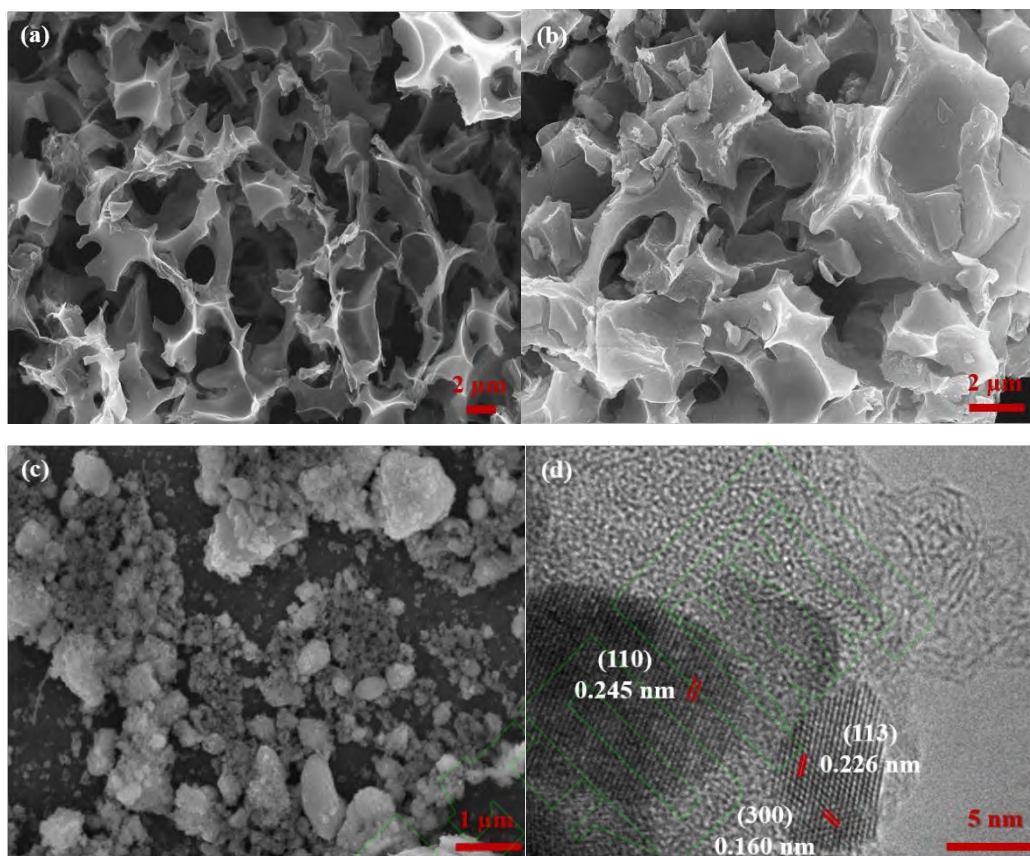


图2 PC(a)、PC/ Fe_2O_3 (b)和 Fe_2O_3 (c)的SEM图以及PC/ Fe_2O_3 的TEM图(d)
Fig. 2 SEM images of PC(a), PC/ Fe_2O_3 (b), Fe_2O_3 (c)and TEM image of PC/ Fe_2O_3 (d)

为了进一步研究材料的多孔性和比表面积，进行等温吸脱附实验。从图 3(a)中可以看出，PC 和 PC/ Fe_2O_3 的吸脱附等温线皆为 I 型（IUPAC 分类），表明主要是微孔结构。通过 BET 公式计算得到 PC/ Fe_2O_3 和 PC 的比表面积分别为 968 和 2087 m^2/g ，PC/ Fe_2O_3 的比表面积明显小于 PC 的，因为一方面氧化铁的掺入增大了复合材料的密度，另一方面部分 Fe_2O_3 阻塞了活性炭原本的孔位^[1]。孔径分布图进一步证明 PC 和 PC/ Fe_2O_3 主要以微孔为主。通过 t-plot 法计算的微孔体积达到 0.2684 cm^3/g ，BJH 法获得的中孔体积为 0.0944 cm^3/g 。材料的孔隙结构丰富，微孔能够产生较多的活性位点，从而促进电荷的吸附；存在的中孔可以为离子的快速扩散和传输提供良好的通道^[10]。

通过热重来测定复合材料负载的 Fe_2O_3 的含量，如图 3(b)所示。当温度低于 200 $^{\circ}\text{C}$ 时，主要是材料的脱水过程。PC 在 200~400 $^{\circ}\text{C}$ 之间的质量损失主要是由于碳的消耗，热解最终残留 3.11 % 的灰分。超过 200 $^{\circ}\text{C}$ 后， Fe_2O_3 质量也发生改变。因为无机纳米颗粒通常含有 Fe-O 和 Fe-O-H 等强化学键，它们在高温下可能会断裂从而导致质量损失^[7]。PC/ Fe_2O_3 最终残留的成分为 Fe_2O_3 和灰分，因此可以得出负载的 Fe_2O_3 的质量分数约为 40.76%。

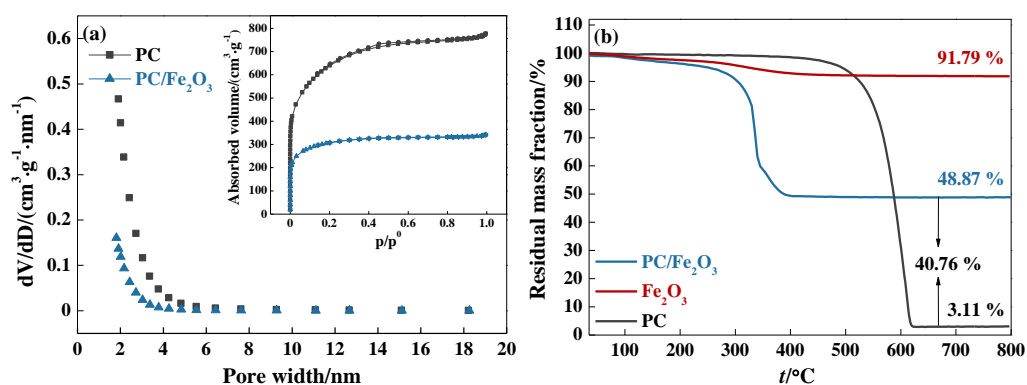
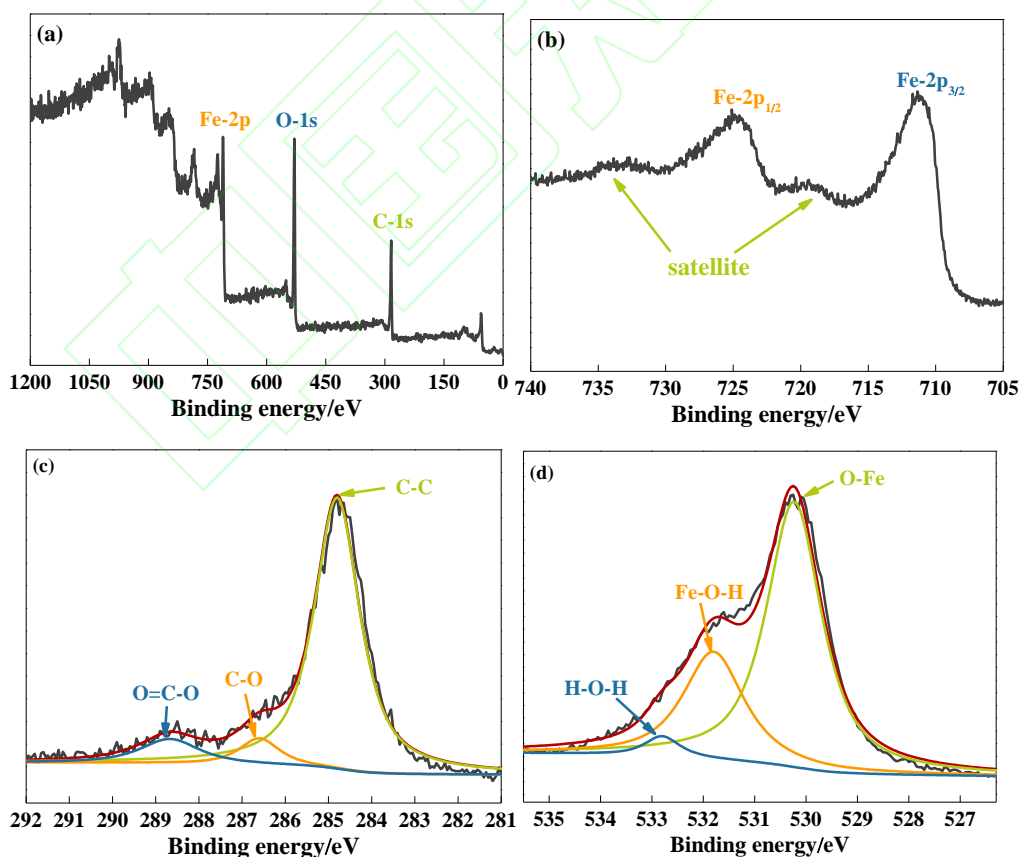


图3 氮气吸脱附等温曲线和孔径分布曲线图(a)以及空气气氛下的热重分析曲线图(b)
Fig.3 Nitrogen adsorption/desorption isotherms and PSD curves (a), and thermal gravimetric curves in air (b)

通过 XPS 测试来探究 PC/Fe₂O₃ 表面的化学键。由图 4(a)所示, PC/Fe₂O₃ 复合材料上存在 Fe、C、O 元素。由 Fe-2p 谱图(图 4(b))可知, 在 724.7 和 711.3 eV 处的强峰分别对应 Fe-2p_{1/2} 和 Fe-2p_{3/2}, 二者相差 13.4 eV。同时, 在 718.6 和 732.9 eV 处出现两个卫星峰, 表明存在 α -Fe₂O₃^[13]。图 4(c)是高分辨率的 C-1s 谱图。284.8, 286.6 和 288.7 eV 处的峰分别是 C-C、C-O、O=C-O 键, 可以为能量储存提供有效的活性位点。在 O-1s 谱图中(图 4(d))位于 530.2, 531.8 和 532.8 eV 的峰, 分别为 Fe-O、Fe-O-H 和 H-O-H 键, 这些氧官能团可以改善电解质的浸润性, 从而提高表面积利用率^[10]。



(a) 全谱; (b) Fe-2p; (c) C-1s; (d) O-1s.

图 4PC/ Fe_2O_3 的 XPS 谱图
Fig.4 XPS spectra of PC/ Fe_2O_3

2.2 电化学测试

图 5(a)显示了 PC、 Fe_2O_3 和 PC/ Fe_2O_3 在 100mV/s 扫描速率下的 CV 曲线。PC 的 CV 曲线为类矩形形状,表明 PC 是通过双电层电容机制来储存电荷。 Fe_2O_3 的 CV 曲线显示出明显的氧化还原峰,主要是由于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的可逆反应,证明存在赝电容。PC/ Fe_2O_3 的 CV 曲线呈现为有氧化还原峰类矩形形状,意味着产生了 PC 的 EDLC 和 Fe_2O_3 的赝电容器的协同作用。PC/ Fe_2O_3 曲线的积分面积远大于活性炭和氧化铁的积分面积,表明在相同的扫描速率下,PC/ Fe_2O_3 有着更高的比电容。图 5(b)显示了 3 种材料在 1 A/g 的电流密度下的 GCD 曲线。在 1 A/g 的电流密度下, Fe_2O_3 和 PC/ Fe_2O_3 出现了明显的放电平台。根据 GCD 曲线计算比电容,结果表明 PC/ Fe_2O_3 比电容高达 276.0 F/g,而 PC 和 Fe_2O_3 的比电容分别为 159.6 和 148.6F/g,这个结果和 CV 曲线面积一致。由于在充放电过程中活性炭提供了较短的离子扩散和电子传输路径,氧化铁的氧化还原反应增加了赝电容,所以与 PC 和 Fe_2O_3 相比,PC/ Fe_2O_3 的比电容显著提高。

循环稳定性也是影响电极材料性能的主要因素之一。在 100mV/s 的扫描速率下探究 3 种电极材料的循环性能,结果如图 5(c)所示。经过 2000 次循环后,PC、 Fe_2O_3 和 PC/ Fe_2O_3 的比电容分别减少为初始比电容的 96.24%, 33.34% 和 69.42%。结果表明, Fe_2O_3 的循环性能最差,主要是由于纯 Fe_2O_3 的团聚现象严重,以及在充放电过程中氧化还原反应产生了巨大的体积和结构变化。PC 的循环稳定性最佳是因为碳材料在循环过程没有明显的体积变化。PC/ Fe_2O_3 的循环稳定性远远胜于 Fe_2O_3 ,改善了纯氧化物的低循环稳定性,但仍然低于活性炭的效果。这是由于 Fe_2O_3 产生机械膨胀,导致活性物质溶解或者分离造成损失,随后丧失电化学活性,该结果与 Quan 等的研究结论相似^[15]。使用等效电路模拟电化学阻抗谱(EIS),如图 5(d)所示,电极的奈奎斯特图由高频区中的半圆和低频区的斜线组成。斜线斜率表示 Warburg 阻抗(离子从电解质扩散/传输到电极表面),半圆的直径代表了电解质与电极之间的电荷转移电阻(R_{ct})^[16]。PC/ Fe_2O_3 的半圆弧直径比 Fe_2O_3 的直径更小,说明电荷转移更有效,意味着氧化还原反应更容易在电极表面发生。但是它的半圆弧直径大于 PC 的直径,主要是因为 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 之间的法拉第反应,该结果与 CV 曲线扭曲程度一致^[17]。

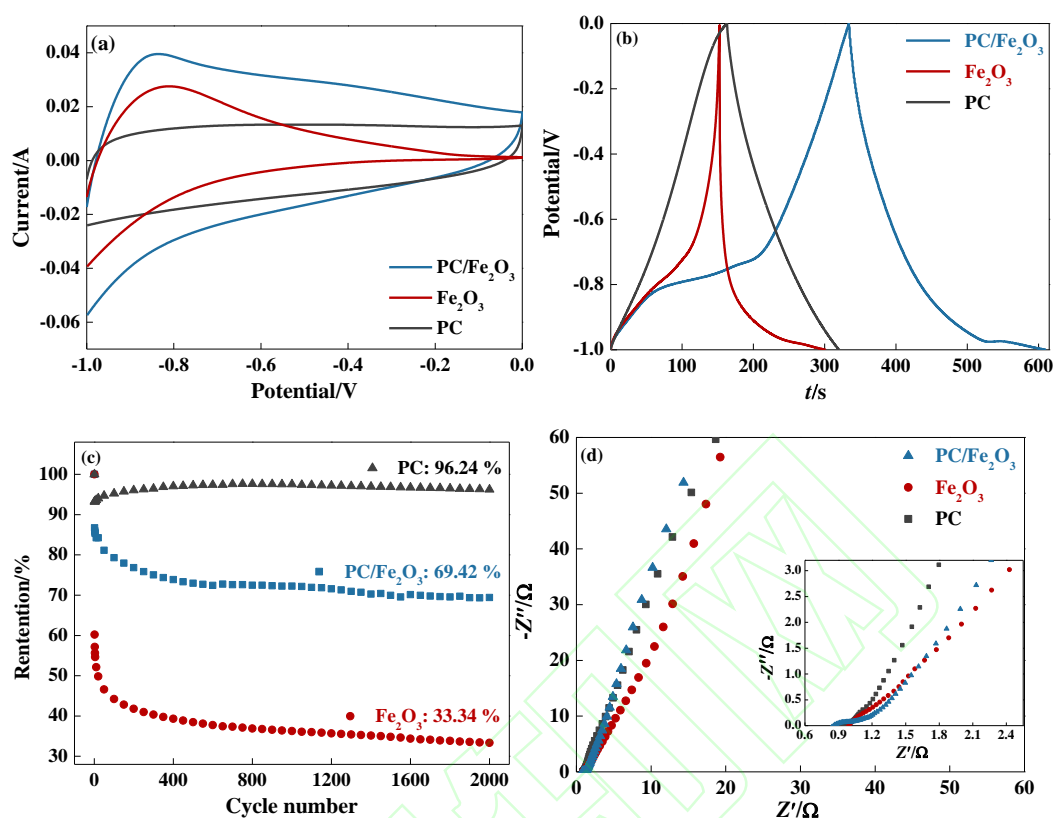


图 5 CV 曲线(a)、GCD 曲线(b)、循环性能图(c)和奈奎斯特图(d)
Fig.5 CV curves(a), GCD curves (b), Cycling performance(c) and Nyquist plots(d)

扫描速率和电流密度是评估超级电容器电极的速率能力的重要因素。即使在 100 mV/s 的极高扫描速率下, CV 曲线的形状(图 6(a))变化不大, 这意味着它具有良好的倍率性能。此外, 由于氧化还原反应受到扩散控制, 氧化峰的电位随着扫描速率的增加而向正方向移动^[18]。从图 6(b)和(c)可以看出, 随着电流密度的增加, PC/Fe₂O₃ 和 Fe₂O₃ 的比电容下降迅速, PC 则下降缓慢。这是由于高电流密度下电解液的浸润性较差导致活性物质的利用率不高, 从而影响电容性能。此外, 与活性炭的物理吸附机理相比, Fe₂O₃ 的氧化还原反应受到动力学的限制, 进一步影响其电化学行为。

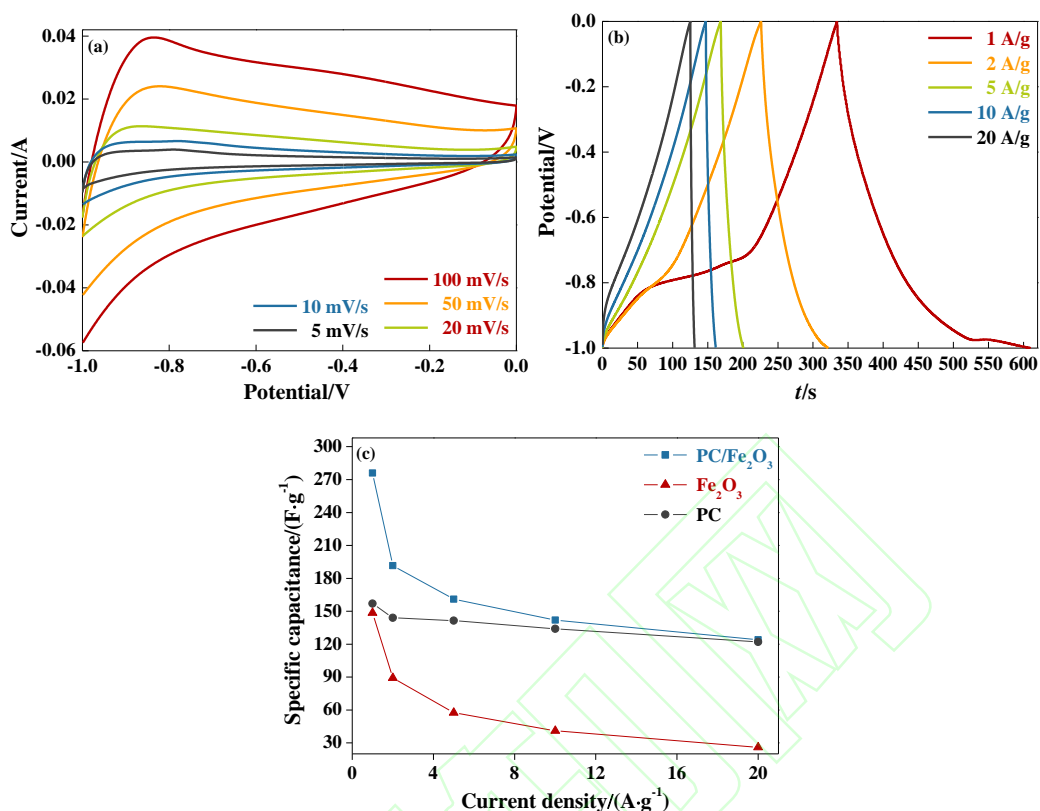


图 6 PC/Fe₂O₃ 的 CV 曲线(a)和 GCD 曲线(b)以及根据 GCD 曲线计算的比电容(c)
Fig. 6 CV curves(a) and GCD curves (b) of PC/Fe₂O₃, Specific capacitances calculated from GCD curves (c)

以 PC/Fe₂O₃ 为电极材料组装两电极系统来考察对称超级电容器的性能。图 7(a)显示了 PC/Fe₂O₃ 在各种工作电压窗口下扫描速率为 100 mV/s 的 CV 曲线。当工作电压窗口超出 1.3 V 后, CV 曲线的形状出现明显的形变。然而在 1.3 V 的工作电压窗口下, 低电流密度下的 GCD 曲线便呈现为不对称三角形, 因此最高电位窗口选择 1.2 V, 仍大于三电极系统。图 7(b)显示了不同扫描速率下 PC/Fe₂O₃ 的 CV 曲线。在高扫描速率下, CV 曲线的形状变化不大, 在两电极系统中也有良好的倍率性能。图 7(c)显示了不同的电流密度下 PC/Fe₂O₃ 的 GCD 曲线。在低电流密度下, GCD 曲线呈现为较为对称的三角形, 表明 PC/Fe₂O₃ 有着良好的电容行为和电化学可逆性。然而, 随着电流密度的增加, 三角形对称性和比电容明显下降。这是由于高电流密度下, 电解液浸润性较差, 较少的电解液离子能扩散和传输到电极的活性位点。图 7(d)的 Ragone 图所示, PC/Fe₂O₃ 在 360 W/kg 获得 9.39 Wh/kg 的能量密度。能量密度随着功率密度的增加而降低。

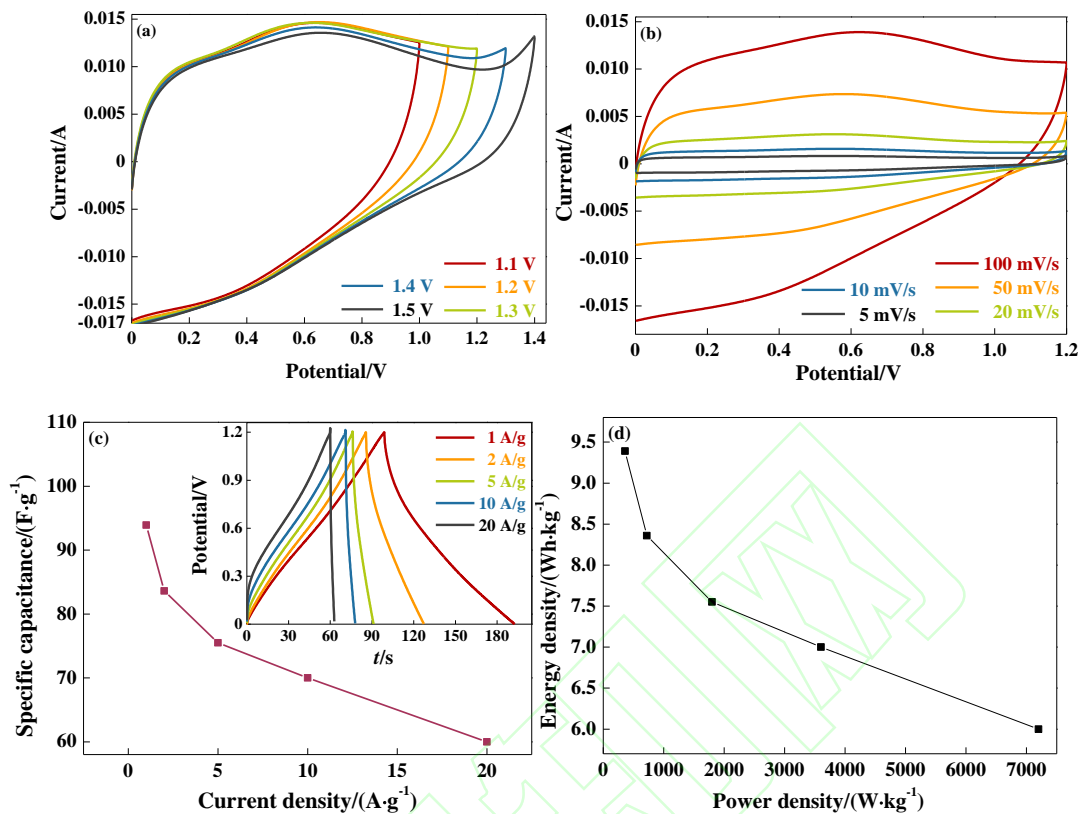


图7 以PC/Fe₂O₃为电极的对称超级电容器的不同电位窗口中的CV曲线(a),不同扫描速率下的CV曲线(b),根据GCD曲线计算的比电容(c)和Ragone图(d)
Fig.7 CV curves in different potential windows (a), CV curves at different scan rates (b), Specific capacitances calculated from GCD curves (c), Ragone plot (d) of PC/Fe₂O₃ based symmetric supercapacitor

3 结 论

废弃的柚皮用于制备多孔活性炭,并进一步负载氧化铁,制备PC/Fe₂O₃复合材料。在三电极超级电容器中,复合材料表现出优异的比电容276.0 F/g(电流密度为1 A/g)。此外,在360 W/kg的功率密度下获得9.39 Wh/kg的能量密度。PC/Fe₂O₃电极良好的电化学性能主要归因于以下3点:1)纳米Fe₂O₃的引入提供了氧化还原反应,从而增加了赝电容;2)活性炭的引入提高了Fe₂O₃的导电性,并为纳米Fe₂O₃提供了多孔基体,减轻了Fe₂O₃的体积膨胀效应,从而提高循环稳定性;3)Fe₂O₃附着在活性炭的表面或者进入孔中,可以减少纳米Fe₂O₃的团聚,从而增加Fe₂O₃和电解质的接触面积。

参考文献:

- [1] OH I, KIM M, KIM J. Controlling hydrazine reduction to deposit iron oxides on oxidized activated carbon for supercapacitor application[J]. Energy, 2015, 86: 292-299.
- [2] ZHANG S, SHI X Z, WROBEL R, et al. Low-cost nitrogen-doped activated carbon prepared by polyethylenimine (PEI) with a convenient method for supercapacitor application[J]. Electrochimica Acta, 2019, 294: 183-191.
- [3] LI Y, KANG L T, BAI G L, et al. Solvothermal synthesis of Fe₂O₃ loaded activated carbon as electrode materials for high-performance electrochemical capacitors[J]. Electrochimica Acta, 2014, 134: 67-75.
- [4] CORDERO-LANZAC T, GARCIA-MEATEOS F J, ROSAS J M, et al. Flexible binderless capacitors based on P- and N-containing fibrous activated carbons from denim cloth waste[J]. Carbon, 2018, 139: 599-608.
- [5] DONG Y D, XING L, HU F, et al. α -Fe₂O₃/rGO nanospindles as electrode materials for supercapacitors with long cycle life[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 107: 391-396.
- [6] CHEN W, LI K X, XIA M W, et al. Influence of NH₃ concentration on biomass nitrogen-enriched pyrolysis[J]. Bioresource Technology, 2018, 263: 350-357.
- [7] ZHU M Y, KAN J R, PAN J M, et al. One-pot hydrothermal fabrication of α -Fe₂O₃@C nanocomposites for electrochemical energy storage[J]. Journal of Energy Chemistry, 2019, 28: 1-8.
- [8] WANG Z Y, LIU C J. Preparation and application of iron oxide/graphene based composites for electrochemical energy storage and energy conversion devices: Current status and perspective[J]. Nano Energy, 2015, 11: 277-293.

- [9] FANG K L, CHEN J Z, ZHOU X Y, et al. Decorating biomass-derived porous carbon with Fe_2O_3 ultrathin film for high-performance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 261: 198-205.
- [10] SU X L, LI S H, JIANG S, et al. Superior capacitive behavior of porous activated carbon tubes derived from biomass waste-cottonier strobili fibers[J]. *Advanced Powder Technology*, 2018, 29(9): 2097-2107.
- [11] LI G, GAO X Z, WANG K Y, et al. Porous carbon nanospheres with high EDLC capacitance[J]. *Diamond and Related Materials*, 2018, 88: 12-17.
- [12] PATTERSON A L. The Scherrer formula for X-Ray particle size determination[J]. *Physical Review*, 1939, 56(10): 978-982.
- [13] NIE G D, LU X F, CHI M Q, et al. Hierarchical $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ core-shell nanotubes as electrode materials for high-performance supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 231: 36-43.
- [14] BANG J H, SUSLICK K S. Sonochemical synthesis of nanosized hollow hematite[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(8): 2242-2243.
- [15] QUAN H Y, CHENG B C, XIAO Y H, et al. One-pot synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoplates-reduced graphene oxide composites for supercapacitor application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 286: 165-173.
- [16] LI J, LIU W L, XIAO D, et al. Oxygen-rich hierarchical porous carbon made from pomelo peel fiber as electrode material for supercapacitor[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 416: 918-924.
- [17] Yang Q, BI R, YUNG K C, et al. Electrochemically reduced graphene oxides/nanostructured iron oxides as binder-free electrodes for supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 231: 125-134.
- [18] 温雅琼, 李作鹏, 邢宝岩, 等. $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{石墨烯}/\text{Co}(\text{OH})_2$ 电极材料制备及其电容性能研究[J]. *现代化工*, 2017, 37(7): 68-73.